

плотности во всем концентрационном интервале (от 5 мол.% до 100 мол.% по ZrF_4).

Далее были построены изотермы плотности от концентрации ZrF_4 мол.% при постоянной температуре – 1150К. Данная температура была рассмотрена в связи с тем, что при ней происходит полное плавление всех компонентов системы. С повышением концентрации ZrF_4 плотность солевого расплава увеличивается. Наличие изгибов на изотерме плотности расплавов системы $LiCl-ZrF_4$ указывает на сложный характер взаимодействия при смешении компонентов.

В этом случае значения молярного объема отклоняются от вычисленных по правилу аддитивности в ту или иную сторону. Этот процесс характеризуется избыточным молярным объемом смеси, величина которого отражает силу взаимодействия компонентов и глубину изменений в структуре изучаемых смесей. На основе полученных данных построили зависимость отклонения молярного объема солевого расплава от содержания ZrF_4 .

Расчеты указывают на значительные положительные отклонения молярных объемов от аддитивных значений, что доказывает взаимодействие компонентов при смешении. С позиции комплексной модели строения ионных жидкостей в смешанных фторидно-хлоридных расплавах катионы с большими ионными моментами стягивают вокруг себя анионы фтора, которые вытесняют при этом из первых координационных сфер анионы хлора. Последние, конечно, не остаются в «свободном» состоянии, а образуют комплексы с катионами, в частности щелочных металлов, имеющими меньшие ионные моменты.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $MnS - Tb_2S_3$

Штанова И.В., Моница Л.Н.

Тюменский Государственный Университет
625003, г. Тюмень, ул. Семакова, д. 10

Литературных данных по построению фазовой диаграммы $MnS - Tb_2S_3$ не обнаружено. В картотеке PDF4 приведены данные по фазам $MnTb_2S_4$ ромбической и $MnTb_4S_7$ моноклинной сингонии. Сведения об образовании областей гомогенности на основе исходных сульфидов, по температурным и концентрационным интервалам существования фаз не обнаружены.

Методами микроструктурного (МСА), рентгенофазового (РФА) и дюрметрического анализов построена фазовая диаграмма системы $MnS - Tb_2S_3$. Диаграмма относится к эвтектическому типу диаграмм с образованием сложного сульфида, разлагающегося по твердофазной

реакции. Соединение MnTb_4S_7 образуется при соотношении исходных сульфидов $1\text{MnS}:2\text{Tb}_2\text{S}_3$. При микроструктурном анализе образца, содержащего 66.6(6) мол. % Tb_2S_3 , полученного из расплава, так и отожженного при 1570 К, наблюдались 2 фазы: зерна $\gamma\text{-Tb}_2\text{S}_3$ и небольшое количество эвтектических кристаллов. На дифрактограмме данного образца присутствуют рефлексы кубических структур типа NaCl (MnS) и Th_3P_4 ($\gamma\text{-Tb}_2\text{S}_3$). На дифрактограмме образца, отожженного при 1370 К присутствуют рефлексы только моноклинной структуре. По совокупности данных метода отжига и закалки от температур 1370, 1570 К, термического анализа температура твердофазного разложения MnTb_4S_7 около 1450 К. На основании построенной фазовой диаграммы составлено балансное уравнение твердофазного разложения сложного сульфида: MnTb_4S_7 (0.66 Tb_2S_3 ; 0.34 MnS) \leftrightarrow 0.25 TPMnS (0.06 Tb_2S_3 ; 0.94 MnS) + 0.75 $\text{TP}\gamma\text{-Tb}_2\text{S}_3$ (0.86 Tb_2S_3 ; 0.14 MnS). Параметры моноклинной элементарной ячейки (э.я.) фазы MnTb_4S_7 составляют: $a = 1.271$ нм, $b = 0.383$ нм, $c = 1.144$ нм, $\beta = 104.98^\circ$. Микротвердость соединения MnTb_4S_7 по усредненным данным составляет 4250 МПа ($P = 0.040$ кг). На основе исходных сульфидов MnS и Tb_2S_3 образуются области твердого раствора. В пределах твердого раствора на основе $\gamma\text{-Tb}_2\text{S}_3$ параметр э.я. уменьшается от 0.8335 нм до 0.8309 нм, что коррелирует с соотношением эффективных ионных радиусов: $r\text{Mn}^{2+} = 0.0830$ нм, $r\text{Tb}^{3+} = 0.0923$ нм; микротвердость увеличивается от 5200 МПа до 6350 МПа. Растворимость в $\gamma\text{-Tb}_2\text{S}_3$ при 1570 К составляет 16 мол. % MnS . Растворимость в $\alpha\text{-Tb}_2\text{S}_3$ – 5 мол. % MnS при 1170 К. При температуре 1350 К протекает эвтектоидное взаимодействие, тепловой эффект которого зафиксирован методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) проб образцов составов 85, 90 мол. % Tb_2S_3 . Построение фазовой диаграммы системы позволяет составить уравнение эвтектоидного превращения:

$0.22 \text{MnTb}_4\text{S}_7$ (0.67 Tb_2S_3 ; 0.33 MnS) + 0.78 $\text{TP}\alpha\text{-Tb}_2\text{S}_3$ (0.94 Tb_2S_3 ; 0.06 MnS) \leftrightarrow $\text{TP}\gamma\text{-Tb}_2\text{S}_3$ (0.88 Tb_2S_3 ; 0.12 MnS). Твердый раствор на основе MnS (СТ NaCl) изучен при температурах 1570 К и 1170 К. При 1570 К растворимость составляет 6 мол. % Tb_2S_3 , при 1170 К – 3 мол. % Tb_2S_3 . Координаты эвтектики 27 мол. % Tb_2S_3 , $T = 1663$ К, определены при согласовании данных МСА, ДСК. Эвтектические зерна крупнозернистые, продолговатой формы: ширина 3-7 мкм, длина до 20 мкм. При приближении составов к сульфиду Tb_2S_3 морфология эвтектики меняется: эвтектические зерна наблюдаются только на составах близких к эвтектическому.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., ГК 6к/143-09 (П 646).